

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015620843 **Image available**

WPI Acc No: 2003-683014/200365

XRAM Acc No: C03-187015

XRPX Acc No: N03-545346

Metal coordination compound used in flat light source, has six coordination, and one or more bidentate ligand in which carbon atom is bonded to metal

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| JP 2003073387 | A | 20030312 | JP 2001267234 | A | 20010904 | 200365 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 2001267234 A 20010904

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|---------------|------|--------|-------------|--------------|
| JP 2003073387 | A | 18 | C07F-015/00 | |

Abstract (Basic): JP 2003073387 A

NOVELTY - The metal coordination compound has six coordination and bidentate ligands. One or more bidentate ligand has a metal-carbon bond (carbon acts as a coordination site).

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) organic light-emitting element;
- (2) display device; and
- (3) manufacture of metal coordination compound.

USE - Used in organic light-emitting layer of organic light-emitting element (claimed) used in display device such as flat light source and planar-shaped display.

ADVANTAGE - The metal coordination compound has an efficient luminous efficiency, and enables to form highly reliable light-emitting elements. The compound when used for display device, conserves energy. The light-emitting element emits light of high intensity for a long time, and has reduced deterioration by electricity. The production of compound is easy and improved since co-deposition of another material becomes unnecessary.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the perspective diagram of XY matrix-type organic light-emitting element. (Drawing includes non-English language text).

pp; 18 DwgNo 1/7

Title Terms: METAL; COORDINATE; COMPOUND; FLAT; LIGHT; SOURCE; SIX;
COORDINATE; ONE; MORE; BIDENTATE; LIGAND; CARBON; ATOM; BOND;
METAL

Derwent Class: E12; L03; U14; X26

International Patent Class (Main): C07F-015/00

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07579544 **Image available**

METAL COORDINATION COMPOUND AND ORGANIC LUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: **2003-073387** [JP 2003073387 A]

PUBLISHED: March 12, 2003 (20030312)

INVENTOR(s): TSUBOYAMA AKIRA

 OKADA SHINJIRO

 TAKIGUCHI TAKAO

 IGAWA SATOSHI

 KAMATANI ATSUSHI

 MORIYAMA TAKASHI

 MIURA KIYOSHI

 KOGORI MANABU

 IWAWAKI HIRONOBU

APPLICANT(s): CANON INC

APPL. NO.: 2001-267234 [JP 2001267234]

FILED: September 04, 2001 (20010904)

INTL CLASS: C07F-015/00; C09K-011/06; H05B-033/14

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound for a luminescent element having high luminescent efficiency and reliability and provide an organic luminescent element produced by using the compound.

SOLUTION: A six-coordinate metal coordination compound is used in an organic luminescent layer. Only one of the ligands has a luminescent bidentate ligand having a metal-carbon bond. The element obtained by using the compound is resistant to a concentration quenching and exhibits highly efficient stable phosphorescent characteristics.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73387

(P 2 0 0 3 - 7 3 3 8 7 A)

(43) 公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C07F 15/00 | | C07F 15/00 | E 3K007 |
| C09K 11/06 | 660 | C09K 11/06 | 660 4H050 |
| H05B 33/14 | | H05B 33/14 | B |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願2001-267234(P 2001-267234)

(22) 出願日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坪山 明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 岡田 伸二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

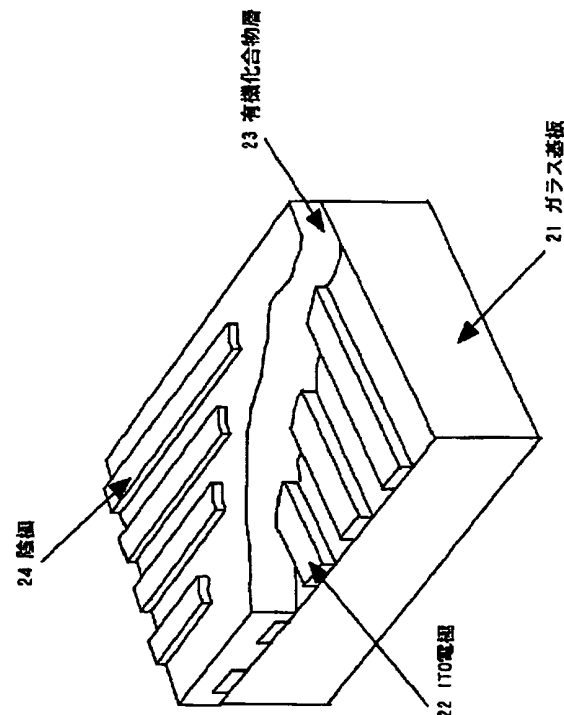
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属配位化合物及び有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率な発光効率を有し、信頼性の高い発光素子用化合物を提供するとともに、それを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 有機発光層に6配位金属配位化合物を用い、前記配位子のうち、一つのみが金属-炭素結合を有する発光性の2座配位子を有することを特徴とする。これを用いて素子を形成したところ、濃度消光を起こしにくく、高効率で安定性に優れた発光特性を示した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 6配位金属配位化合物であり、該金属配位化合物の配位子のうち、一つのみが金属-炭素結合を有する2座配位子を有することを特徴とする金属配位化合物。

【請求項2】 前記金属化合物が、励起状態から基底状態へ遷移するときに発光することを特徴とする請求項1記載の金属配位化合物。

【請求項3】 基体上に設けられた一対の電極間に、請求項1又は2記載の少なくとも一種の前記金属配位化合物を含む、発光部を備えたことを特徴とする有機発光素

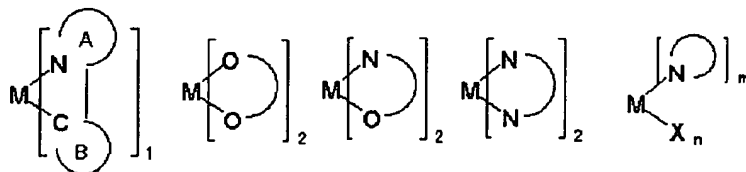
子。

【請求項4】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む発光層を有することを特徴とする有機発光素子。

MLL' (1)

【式中MはIr, Rh, Ru, Os, Reの金属原子であり、Lは二座配位子を示す。部分構造MLは下記一般式(2)で示され、部分構造ML'は下記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される。

【外1】



(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

N、C、OとXは、それぞれ窒素、炭素、酸素およびハロゲン原子である。n+m=4である。Aは窒素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい環状基であり、Bは炭素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい環状基である（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置換されていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。）を示す。）。AとBは共有結合によって結合している。（3）式における金属Mに配位する配位子はβ-ジケトン誘導体構造を示す。（4）式における金属Mに配位する配位子は、ピコリン酸誘導体あるいは、α-アミノ酸誘導体構造を示す。（5）式における金属Mに配位する配位子はエチレンジアミン誘導体構造を示す。

（6）式における窒素原子を介して配位する配位子はピリジン誘導体構造を示す。]

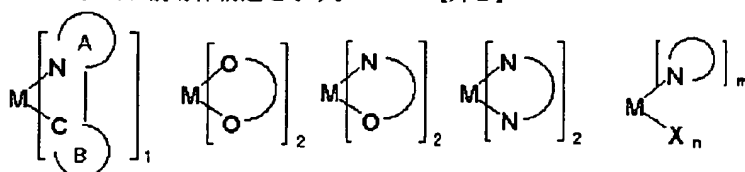
20 【請求項5】 前記一般式(2)で示される部分構造に含まれる配位子が、その励起状態から基底状態へエネルギー遷移する過程で発光する特性をもつ配位子であり、その他の部分構造に含まれる配位子は、発光しない性質の配位子であることを特徴とする請求項4記載の有機発光素子。

【請求項6】 前記発光層は、前記金属配位化合物と他の化合物との混合物からなることを特徴とする、請求項4又は5記載の有機発光素子。

30 【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動するための駆動手段を備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項8】 6配位金属配位化合物の配位子のうち、一つのみが金属-炭素結合を有する2座配位子を有する金属配位化合物(A)の製造方法であって、下記一般式(8)、(9)または(10)に含まれる配位子が3つ配位した金属配位化合物(B)、または、下記一般式(11)中のnとmがn+m=6である金属配位化合物(C)を用意する工程と、前記金属化合物(B)又は(C)と下記一般式(7)の金属配位化合物を作用させて一つのみ置換反応を行う工程と、前記置換反応の反応生成物から前記金属配位化合物(A)を分離精製する工程を有することを特徴とする金属配位化合物(A)の製造方法。

【外2】



(7)

(8)

(9)

(10)

(11)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、または有機EL素子とも呼ばれる）と化合物に関し、さらに詳しくは、特定の金属配位化合物と、それを発光材料として用いる発光素子に関する。

【0002】

【背景技術】有機発光素子（以下有機エレクトロルミネッセンス素子、または有機EL素子と呼ぶ）は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例（Thin Solid Films, 94(1982) 171）等がある。しかし近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点により、さらに高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

【0003】例えば、Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) に詳述されているように、一般に有機発光素子は透明基板上に形成された、上下2層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。代表図を図6(a)、(b)、(c)に示す。

【0004】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体、代表例としては、化合物1に示すAlq3などが用いられる。またホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては化合物1に示す α -NPDなど、電子供与性を有する材料が用いられる。

【0005】これらの素子は電氣的整流性を示し、電極間に電界を印加すると、陰極から電子が発光層に注入され、陽極からはホールが注入される。

【0006】注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起状態となり（以下、この科学種を励起子と呼ぶ）を生じ、これが基底状態に遷移する過程で発光する。

【0007】この過程で、励起状態には励起1重項状態

と3重項状態があり、前者から基底状態への遷移は蛍光と呼ばれ、後者からの遷移は燐光と呼ばれており、これらの状態にある物質を、それぞれ1重項励起子、3重項励起子と呼ぶ。

【0008】これまで検討されてきた有機EL素子は、その多くが1重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光が利用されている。一方最近、三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。

【0009】発表されている代表的な文献は、

文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))

文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999)) である。

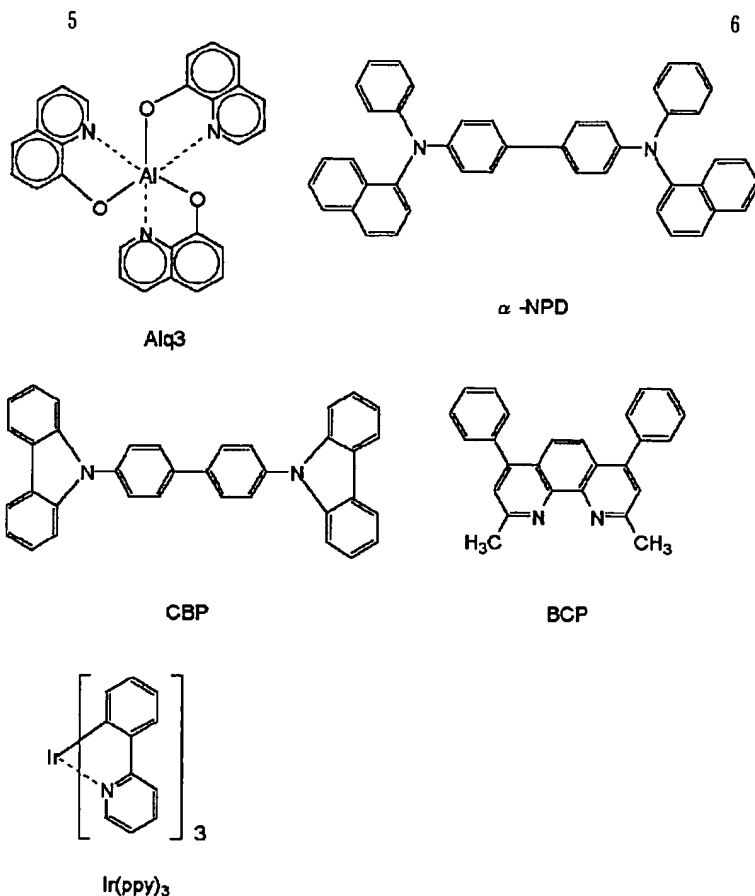
【0010】これらの文献では、電極間に挟持された有機層を4層積層する構成が主に用いられ、用いている材料は、化合物1に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。

【0011】各材料の略称は以下の通りである。

【0012】Alq3: アルミキノリノール錯体、 α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine、CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl、BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline、PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体、Ir(pppy)3: イリジウム-フェニルピリミジン錯体、

【0013】

【化1】



【0014】文献1、2とも高効率が得られた素子は図6(c)の構成で、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPを宿主材料として、これに燐光発光性材料である白金-オクタエチルポルフィリン錯体(PtOEP)、またはイリジウム-フェニルピリジン錯体(Ir(ppy)₃)を6%程度の濃度で分散混入したものを用いている素子であった。

【0015】現在燐光性発光材料が特に注目される理由は、以下の理由で原理的に高発光効率が期待できるからである。

【0016】キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機発光素子は蛍光発光を利用していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%が上限であった。しかし3重項励起子から発生する燐光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに1重項からエネルギー的により高い3重項への項間交差による転移を考え合わせると、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0017】三重項からの発光を記した文献には、特開平11-329739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319

482号公報(有機エレクトロルミネッセント素子)等が挙げられる。

【0018】また異配位子構造を有する燐光発光材料を、発光素子に応用した例としては、M.E.Thompsonら、p337 Conference record of the 20th International display Research Conferenceがある。

【0019】この論文では、イリジウムIr金属配位化合物が用いられており、発光が関係する配位子にはフェニルピリジンやベンゾチエニルピリジンなどが用いられ、他の付加的な配位子にはアセチルアセトンが用いられている。彼らは、この1つのアセチルアセトン配位子を導入した理由を、フェニルピリジンなどが3配位した同種配位子と比べて、発光特性は落とさずに合成収率を向上させた旨記載している。

【0020】しかしながら、この配位子を3つ配位させたトリスアセチルアセトナトイリジウム錯体は、無発光性であるので、この例では、3つの配位子のうち、発光に関与するフェニルピリジンなどの発光性の配位子が2つ、発光に関与しない配位子が1つ結合していることになる。

【0021】しかし素子特性の上では、発光性配位子を3つ配位させたものに対して、特性を能動的に向上させてはいない。

【0022】しかし一方で上記燐光発光を用いた有機発光素子は、一般に蛍光発光型の素子と同様に、発光効率

と素子安定性に関してさらなる改良が求められている。

【0023】まず、本発明者ら考えている燐光発光のメカニズムを説明し、その後、本発明の詳細を説明する。

【0024】有機発光層が、キャリア輸送性のホスト材料と燐光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子から燐光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

【0025】1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの3重項励起子生成
6. ゲストの3重項励起子から基底状態遷移と燐光発光それぞれの過程における所望のエネルギー移動や発光は、さまざまなエネルギー失活過程との競争反応である。

【0026】有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくすることは言うまでもない。

【0027】しかし発光層中の発光材料の濃度が低い場合(重量比1%以下)にはその濃度に比例して、発光強度が上昇する。しかし、一般に1%から10%以上になると、この比例関係からずれ、発光強度が低下し、効率が悪化する現象がある。これは濃度消光または濃度失活として知られており、特開平05-078655や特開平05-320633に開示されている。この原因として、発光中心材料同士、またはその周辺分子との多量体化反応の進行による発光を伴わない無輻射遷移が関係していると思われる。よって蛍光発光物質あるいは燐光発光物質を問わず、発光効率アップには発光励起子の空間的濃度に適当な値が存在する事が知られている。

【0028】効率低下の問題には、上記した濃度消光とは別に、以下に述べる3重項-3重項消滅により効率が低下する問題もある。

【0029】燐光発光物質に於いては、一般に前記3重

項励起子の寿命が1重項励起子の寿命より3桁以上長いことが原因で、発光待ち状態である3重項励起状態に存在する分子が多くなる。この時、3重項励起子同士が相互作用してエネルギーを失う熱失活が起こる。これを3重項-3重項消滅と呼び、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題に関係している。またエネルギーの高い励起状態に保持される時間が長いために、周辺物質との反応や、励起子同士での多量体形成などによって、失活過程が起こる確率が多くなり、ひいては物質の変化をきたし、寿命劣化に影響するとも考えている。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、燐光発光物質を用いて、前記濃度消光の影響を低減し、高い発光効率を持ち、経時安定性のよい有機発光素子を提供する事にある。

【0031】特に前記現象を発光材料の分子構造設計により解消することができれば、より高濃度(1~10%以上)で素子を作成することが可能になり、これまでにない高発光効率の素子が可能になる。

20 【0032】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明では、6配位金属配位化合物であり、該金属配位化合物の配位子のうち、一つのみが金属-炭素結合を有する2座配位子を有することを特徴とする金属配位化合物を提供するに至った。

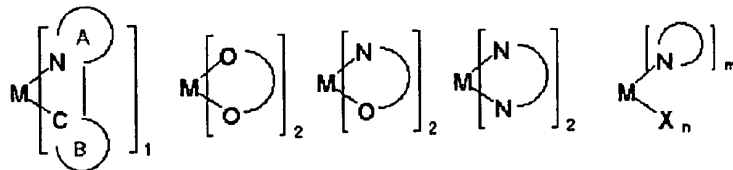
【0033】また下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む発光層を有することを特徴とする有機発光素子を提供するに至った。

【0034】MLL'(1)

30 [式中MはIr, Rh, Ru, Os, Reの金属原子であり、Lは二座配位子を示す。部分構造MLは下記一般式(2)で示され、部分構造ML'は下記一般式(3)、(4)、(5)または(6)で示される。

【0035】

【外3】



(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

【0036】N、C、OとXは、それぞれ窒素、炭素、酸素およびハロゲン原子である。n+m=4である。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、具体的化合物を例に取り、本発明の概念を説明する。

【0038】実験に用いた発光材料である金属錯体化合物は、以下に示した化合物2で示す化合物301、401、40

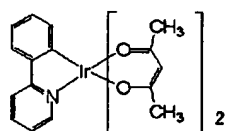
2である。発光配位子であるフェニルピリジン配位子と、非発光配位子であるアセチルアセトン配位子を用い、それぞれの数が、301では1:2、401では2:1、402では3:0となっている。

【0039】

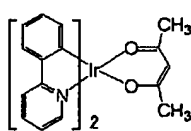
【化2】

9

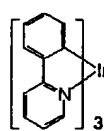
10



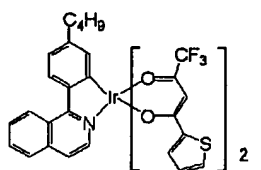
301



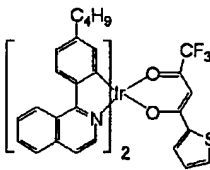
401



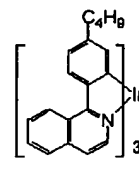
402



303



403

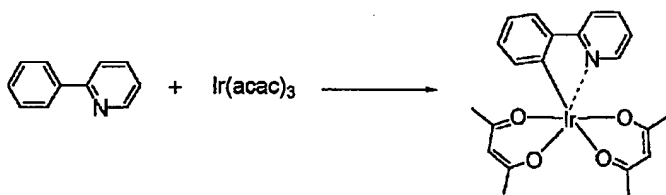


404

【0040】《金属錯体の合成方法1》本実施例に持った発光材料である金属錯体化合物301の合成経路を以下に示す。

【0041】

【外4】



【0042】反応方法は、イリジウムIrに結合していた3つのアセチルアセトネート基を、2-フェニルピリジンに置換する方法で行った。まず100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-フェニルピリジン0.16g (1.03mmole)とイリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g (1.02mmole)を入れ、窒素気流下180℃で8時間加熱撹拌した。反応物を室温まで冷却して規定塩酸300mlに注入し、沈殿物を濾取後水洗した。この沈殿物をクロロホルムを溶解液として、シリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)ビス(アセチルアセトネート)フェニルピリジネートの黄色粉末0.05g (収率9.0%)を得た。

【0043】また生成物を以下の方法で元素分析を行った。炭素C、水素H、窒素Nについては、市販のCHN分析装置を用い、イリジウムIrは蛍光X線法で求めた。また全量からこれらの含有量を差し引き、酸素Oの含量とした。

【0044】元素分析の結果、上記黄色粉末は、C: 46.33%、H: 4.04%、N: 2.57%、O: 11.76%、Ir: 35.30%であり、下式301に示す目的物が得られていることが確認された。

【0045】また波長400nmの光で光励起して、フォトルミネッセンスの測定を行った。発光波長極大は、515nmでありフェニルピリジン由来の発光が確認された。

【0046】《金属錯体の合成方法2》発光配位子としてフェニルイソキノリンを用い、303、403、404に示す

別の材料を合成し、同様な実験を行った。

【0047】本実施例では、先の合成法と同様の合成法で、金属配位化合物302~308を合成した。合成収率は5~10%であった。

【0048】比較例として、上記301-308と同じ発光性配位子を3つ有する金属配位化合物を合成した。例えば、301に対応する比較例は先に示した化合物402であり、303に対応する比較例は、化合物404である。

【0049】《評価用素子の作成方法と評価》一方評価に用いた有機発光素子は、図6(c)に示す構成で、ホール輸送層13にαNPD(50nm)、発光層12としてCBPに各金属錯体化合物を重量比2~15重量%分散した膜、励起子拡散防止層17にBCP(20nm)、電子輸送層16にAlq3(30nm)という構成で、真空チャンバー内で連続成膜した。最後に金属電極として、AlLi合金を下引き層として上部にアルミニウムAlを100nmマスク蒸着して完成した。

【0050】また作成した素子の評価は室温で行い、電流電圧特性をヒューレッドパッカード社製の微小電流計4140Bで、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定し、電流印加時の電流効率すなわち入力電力に対する発光輝度の割合[Cd/A]を測定した。

【0051】《最適濃度の測定》まず濃度消光の影響を測定するために、発光層中の発光材料の分散濃度を2~15重量%で変化させ、素子を作成した。これによって各材料毎に、最大発光効率を与える最適な発光材料濃度を見つけることができる。

【0052】結果を図3に示した。

【0053】この図から明らかなように、従来の化合物である401や402に比べ本発明の発光材料である301がもっとも高い濃度(12%)で最適値を与え、その電流効率も402に比べて1.6倍になっているのが判る。

【0054】また上記3つの材料の示す発光スペクトルは、発光に寄与する金属錯体が同一のために、ほぼ同じ形をしており、その発光極大は、515nmであった。

【0055】本発明の発光材料303の場合、最適濃度は14%で、電流効率の相対値は404に比べて1.6倍となった。また3つの材料の発光極大は、620nmである。

【0056】この二つの材料系の比較実験から以下のことが言える。

【0057】まず配位子の構造が同じである2つの材料系の間では、発光極大ピークがあまり変化しないことから、材料301の系列では、フェニルピリジン配位子が、材料303の系列ではフェニルイソキノリン配位子が発光波長を決定している。従って、発光は最低励起状態から基底状態への電子遷移で起こるので、これらの材料の最低励起状態は、フェニルピリジン配位子およびフェニルイソキノリン配位子に局在化した励起状態由来の発光であることがわかる。例えば、301の材料系では、301は、一つの配位子に励起子が局在化し、402の場合には、3つの配位子が等価なので、励起状態は非局在化する。

【0058】図4はこれらの励起状態を説明するための模式図である。

【0059】発光材料301は、発光に直接関与する部位であるフェニルピリジン配位子が一分子に3つあるため隣接分子との分子間相互作用をする確率が高い。その相互作用により、失活経路を形成し、発光せずに熱失活する確率が高くなる。そのため、発光効率が減少すると考えられる。一方、本発明の発光材料301の場合には、フェニルピリジン配位子が一分子に1つしかないため、隣接分子との分子間相互作用をする確率が低いために、結果として高い濃度でも用いる事ができ、素子の発光効率が高くなる事が可能になった。

【0060】また、図5には、発光材料303と404の素子の電流効率(Cd/A)の印加電流依存性を示した。それぞれ1mA/cm²の電流密度の時の電流効率で規格化している。このグラフから本発明の材料は、高電流時の発光効

率の低下という問題に対しても、従来の発光材料を用いた場合より優れていることが示されている。すなわち先に述べた3重項-3重項消滅が抑制されていると解釈でき、これも先に述べた分子間相互作用の確率の観点から説明できると考えている。

【0061】これまで述べてきた分子間相互作用は、発光材料分子間あるいは発光材料分子-ホスト材料分子間の相互作用が考えられるが、その詳細は明らかではない。また、分子間相互作用が基底状態での相互作用と励起状態の相互作用に起因したものがあり、それら両方を本発明の材料で抑制した効果が現れていると考えている。

【0062】以上の効果は、本発明の発光材料由来の効果であるため、周辺材料、例えば、ホスト材料やホール・電子輸送材料に依存せず得られる効果である。

【0063】本発明に用いられる発光性配位子を含む金属錯体の部分構造を化合物3のL101からL137に、非発光性配位子を含む部分構造を化合物4のL201からL215に示した。

【0064】本発明の金属配位化合物の特徴は、上記発光性の2座配位子が1つのみ配位し、その他に非発光性配位子が配位する構造をとる。発光性配位子は、炭素-メタル結合を有し、共役系が発達して、この配位子に最低3重項励起状態が局在化する。

【0065】この配位子に由来する発光は、最低3重項励起状態から発光する燐光が見られる。これらの配位子を有する金属配位化合物は、高燐光収率を与え、非発光性配位子の数に大きくは依存しない。

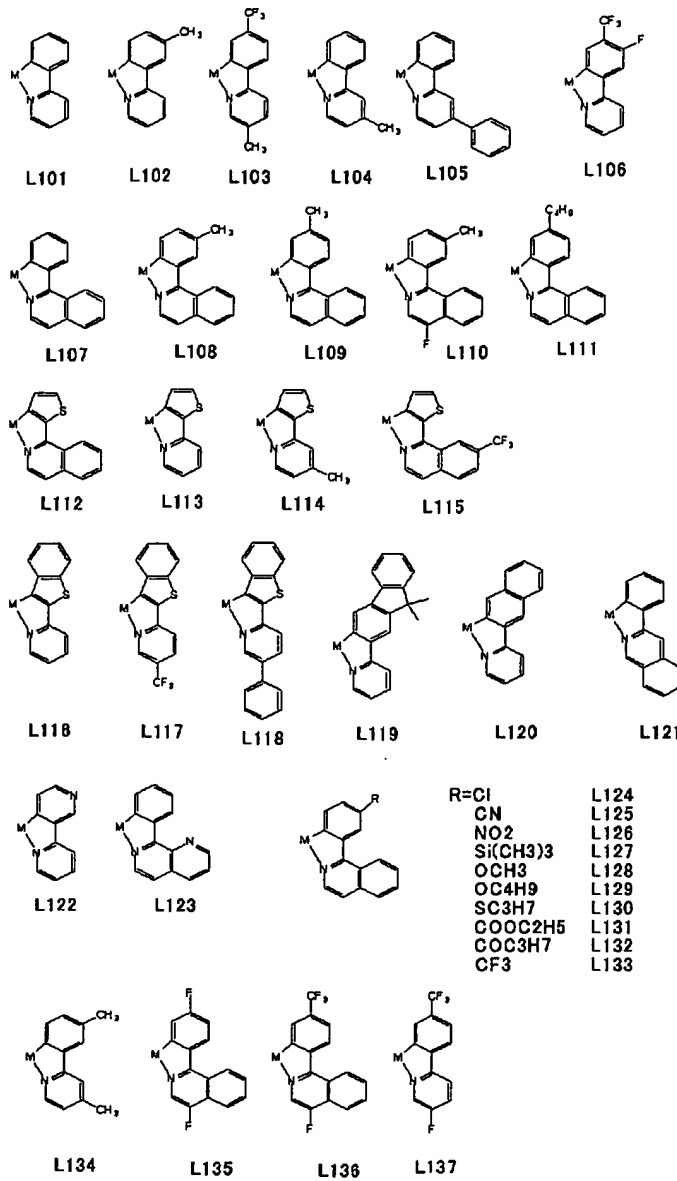
【0066】一方、非発光性配位子は、発光性配位子に比べ共役の発達は小さく、高い3重項エネルギー状態を形成する配位子を選択する。また、これらの配位子は、金属と窒素、酸素、ハロゲンとの結合を有しており、分子間相互作用しにくい、または分子間相互作用しても、発光性配位子の発光に影響を与えないかのどちらかの効果を有する。この非発光性配位子が体積の大きな置換基(例えばCH₃基、t-ブチル基、CH(CH₃)₃基)などを有する場合には、立体障害作用と相まって分子間スタッキングを抑制する効果が大きく、分子間相互作用抑制に大きな効果がある。

【0067】

【化3】

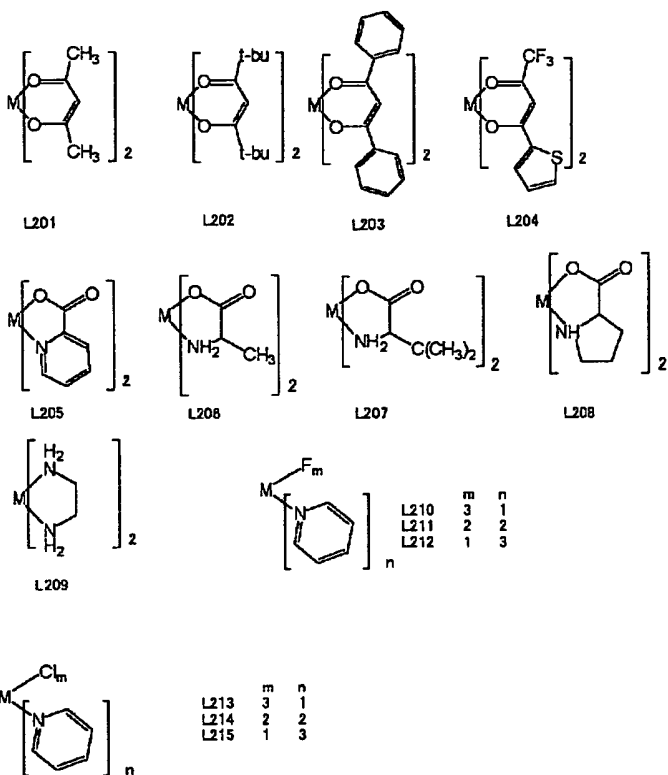
13

14



【0068】

【化4】



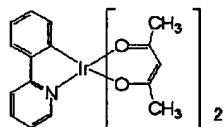
【0069】以下化5に本願の実施例化合物の構造式を示す。

【0070】本実施例では、金属原子として全てイリジウムIrを用いたが、本願の効果はこれに限定されるも

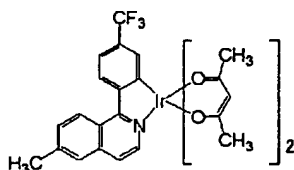
のではない。

【0071】

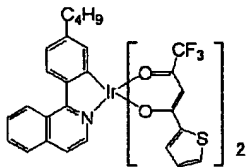
【化5】



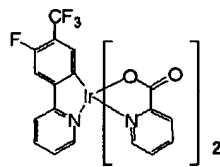
301



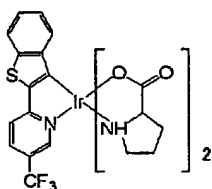
302



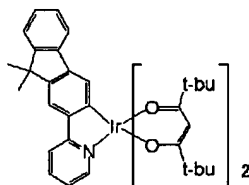
303



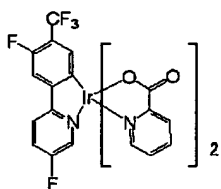
304



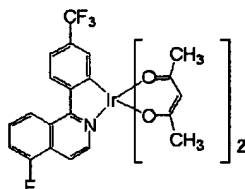
305



306



307



308

【0072】以下、本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を、以下の表にまとめる。

30

【0073】また経験上、イリジウムIr、ロジウムRh、ルテニウムRu、オスミウムOs、レニウムReの各金属配位化合物については、全て6配位の重金属化合物であり、これらはスピン-軌道相互作用が強い事が知られており、燐光発光性が強い事が知られているので、本願化合物に持ちうる金属として、特に好ましいものである。

【0074】但しこれらは、代表例を例示しただけで本発明はこれに限定されるものではない。表に使用している部分構造式番号は、上記図に示した。また、この表の化合物には、電気的に中性でないものが含まれるが、この場合は、カウンターイオン(ハロゲンイオン、PF₆⁻、C₁₀F₉⁻)で中和することができる。

40

【0075】

【表1】

| 番号 | 金属原子 M | 部分構造 ML | 部分構造 ML' |
|----|-----------|-----------|-----------|
| | | 園中の L は省略 | 園中の L は省略 |
| 1 | Ir | 101 | 201 |
| 2 | Ir | 101 | 202 |
| 3 | Ir | 101 | 203 |
| 4 | Ir | 101 | 204 |
| 5 | Ir | 101 | 205 |
| 6 | Ir | 101 | 206 |
| 7 | Ir | 101 | 207 |
| 8 | Ir | 101 | 208 |
| 9 | Ir | 101 | 209 |
| 10 | Ir | 101 | 210 |
| 11 | Ir | 101 | 211 |
| 12 | Ir | 101 | 212 |
| 13 | Ir | 101 | 213 |
| 14 | Ir | 101 | 214 |
| 15 | Ir | 101 | 215 |
| 16 | Ir | 117 | 201 |
| 17 | Ir | 117 | 202 |
| 18 | Ir | 117 | 203 |
| 19 | Ir | 117 | 204 |
| 20 | Ir | 117 | 205 |
| 21 | Ir | 117 | 206 |
| 22 | Ir | 117 | 207 |
| 23 | Ir | 117 | 208 |
| 24 | Ir | 117 | 209 |
| 25 | Ir | 117 | 210 |
| 26 | Ir | 117 | 211 |
| 27 | Ir | 117 | 212 |
| 28 | Ir | 117 | 213 |
| 29 | Ir | 117 | 214 |
| 30 | Ir | 117 | 215 |

【 0 0 7 6 】

【表 2】

| | | | |
|----|----|-----|-----|
| 31 | Ir | 119 | 201 |
| 32 | Ir | 119 | 202 |
| 33 | Ir | 119 | 203 |
| 34 | Ir | 119 | 204 |
| 35 | Ir | 119 | 205 |
| 36 | Ir | 119 | 206 |
| 37 | Ir | 119 | 207 |
| 38 | Ir | 119 | 208 |
| 39 | Ir | 119 | 209 |
| 40 | Ir | 119 | 210 |
| 41 | Ir | 119 | 211 |
| 42 | Ir | 119 | 212 |
| 43 | Ir | 119 | 213 |
| 44 | Ir | 119 | 214 |
| 45 | Ir | 119 | 215 |
| 46 | Ir | 136 | 201 |
| 47 | Ir | 136 | 202 |
| 48 | Ir | 136 | 203 |
| 49 | Ir | 136 | 204 |
| 50 | Ir | 136 | 205 |
| 51 | Ir | 136 | 206 |
| 52 | Ir | 136 | 207 |
| 53 | Ir | 136 | 208 |
| 54 | Ir | 136 | 209 |
| 55 | Ir | 136 | 210 |
| 56 | Ir | 136 | 211 |
| 57 | Ir | 136 | 212 |
| 58 | Ir | 136 | 213 |
| 59 | Ir | 136 | 214 |
| 60 | Ir | 136 | 215 |

【 0 0 7 7 】

【表 3】

21

| | | | |
|----|----|-----|-----|
| 61 | Ir | 102 | 201 |
| 62 | Ir | 103 | 201 |
| 63 | Ir | 104 | 201 |
| 64 | Ir | 105 | 201 |
| 65 | Ir | 106 | 201 |
| 66 | Ir | 107 | 201 |
| 67 | Ir | 108 | 201 |
| 68 | Ir | 109 | 201 |
| 69 | Ir | 110 | 201 |
| 70 | Ir | 111 | 201 |
| 71 | Ir | 112 | 201 |
| 72 | Ir | 113 | 201 |
| 73 | Ir | 114 | 201 |
| 74 | Ir | 115 | 201 |
| 75 | Ir | 116 | 201 |
| 76 | Ir | 118 | 201 |
| 77 | Ir | 120 | 201 |
| 78 | Ir | 121 | 201 |
| 79 | Ir | 122 | 201 |
| 80 | Ir | 123 | 201 |
| 81 | Ir | 124 | 201 |
| 82 | Ir | 125 | 201 |
| 83 | Ir | 126 | 201 |
| 84 | Ir | 127 | 201 |
| 85 | Ir | 128 | 201 |
| 86 | Ir | 129 | 201 |
| 87 | Ir | 130 | 201 |
| 88 | Ir | 131 | 201 |
| 89 | Ir | 132 | 201 |
| 90 | Ir | 133 | 201 |

【0078】

【表4】

22

| | | | |
|-----|----|-----|-----|
| 91 | Ir | 134 | 201 |
| 92 | Ir | 135 | 201 |
| 93 | Ir | 137 | 201 |
| 94 | Rh | 101 | 201 |
| 95 | Rh | 101 | 202 |
| 96 | Rh | 101 | 203 |
| 97 | Rh | 101 | 204 |
| 98 | Rh | 101 | 205 |
| 99 | Rh | 101 | 206 |
| 100 | Rh | 101 | 207 |
| 101 | Rh | 101 | 208 |
| 102 | Rh | 101 | 209 |
| 103 | Rh | 101 | 210 |
| 104 | Rh | 101 | 211 |
| 105 | Rh | 101 | 212 |
| 106 | Rh | 101 | 213 |
| 107 | Rh | 101 | 214 |
| 108 | Rh | 101 | 215 |
| 109 | Rh | 117 | 201 |
| 110 | Rh | 117 | 202 |
| 111 | Rh | 117 | 203 |
| 112 | Rh | 117 | 204 |
| 113 | Rh | 117 | 205 |
| 114 | Rh | 117 | 206 |
| 115 | Rh | 117 | 207 |
| 116 | Rh | 117 | 208 |
| 117 | Rh | 117 | 209 |
| 118 | Rh | 117 | 210 |
| 119 | Rh | 117 | 211 |
| 120 | Rh | 117 | 212 |

【0079】

【表5】

23

| | | | |
|-----|----|-----|-----|
| 121 | Rh | 117 | 213 |
| 122 | Rh | 117 | 214 |
| 123 | Rh | 117 | 215 |
| 124 | Rh | 119 | 201 |
| 125 | Rh | 119 | 202 |
| 126 | Rh | 119 | 203 |
| 127 | Rh | 119 | 204 |
| 128 | Rh | 119 | 205 |
| 129 | Rh | 119 | 206 |
| 130 | Rh | 119 | 207 |
| 131 | Rh | 119 | 208 |
| 132 | Rh | 119 | 209 |
| 133 | Rh | 119 | 210 |
| 134 | Rh | 119 | 211 |
| 135 | Rh | 119 | 212 |
| 136 | Rh | 119 | 213 |
| 137 | Rh | 119 | 214 |
| 138 | Rh | 119 | 215 |
| 139 | Rh | 136 | 201 |
| 140 | Rh | 136 | 202 |
| 141 | Rh | 136 | 203 |
| 142 | Rh | 136 | 204 |
| 143 | Rh | 136 | 205 |
| 144 | Rh | 136 | 206 |
| 145 | Rh | 136 | 207 |
| 146 | Rh | 136 | 208 |
| 147 | Rh | 136 | 209 |
| 148 | Rh | 136 | 210 |
| 149 | Rh | 136 | 211 |
| 150 | Rh | 136 | 212 |

[0 0 8 0]

【表 6】

24

| | | | |
|-----|----|-----|-----|
| 151 | Rh | 136 | 213 |
| 152 | Rh | 136 | 214 |
| 153 | Rh | 136 | 215 |
| 154 | Rh | 102 | 201 |
| 155 | Rh | 103 | 201 |
| 156 | Rh | 104 | 201 |
| 157 | Rh | 105 | 201 |
| 158 | Rh | 106 | 201 |
| 159 | Rh | 107 | 201 |
| 160 | Rh | 108 | 201 |
| 161 | Rh | 109 | 201 |
| 162 | Rh | 110 | 201 |
| 163 | Rh | 111 | 201 |
| 164 | Rh | 112 | 201 |
| 165 | Rh | 113 | 201 |
| 166 | Rh | 114 | 201 |
| 167 | Rh | 115 | 201 |
| 168 | Rh | 116 | 201 |
| 169 | Rh | 118 | 201 |
| 170 | Rh | 120 | 201 |
| 171 | Rh | 121 | 201 |
| 172 | Rh | 122 | 201 |
| 173 | Rh | 123 | 201 |
| 174 | Rh | 124 | 201 |
| 175 | Rh | 125 | 201 |
| 176 | Rh | 126 | 201 |
| 177 | Rh | 127 | 201 |
| 178 | Rh | 128 | 201 |
| 179 | Rh | 129 | 201 |
| 180 | Rh | 130 | 201 |

[0 0 8 1]

【表 7】

| | | | |
|-----|----|-----|-----|
| 181 | Rh | 131 | 201 |
| 182 | Rh | 132 | 201 |
| 183 | Rh | 133 | 201 |
| 184 | Rh | 134 | 201 |
| 185 | Rh | 135 | 201 |
| 186 | Rh | 137 | 201 |
| 187 | Os | 101 | 212 |
| 188 | Os | 101 | 215 |
| 189 | Os | 117 | 212 |
| 190 | Os | 117 | 215 |
| 191 | Os | 119 | 212 |
| 192 | Os | 119 | 215 |
| 193 | Os | 136 | 212 |
| 194 | Os | 136 | 215 |
| 195 | Ru | 101 | 212 |
| 196 | Ru | 101 | 215 |
| 197 | Ru | 117 | 212 |
| 198 | Ru | 117 | 215 |
| 199 | Ru | 119 | 212 |
| 200 | Ru | 119 | 215 |
| 201 | Ru | 136 | 212 |
| 202 | Ru | 136 | 215 |
| 203 | Re | 101 | 209 |
| 204 | Re | 102 | 209 |
| 205 | Re | 103 | 209 |
| 206 | Re | 104 | 209 |
| 207 | Re | 105 | 209 |
| 208 | Re | 106 | 209 |
| 209 | Re | 107 | 209 |
| 210 | Re | 108 | 209 |

【0082】

【表8】

| | | | |
|-----|----|-----|-----|
| 211 | Re | 109 | 209 |
| 212 | Re | 110 | 209 |
| 213 | Re | 111 | 209 |
| 214 | Re | 112 | 209 |
| 215 | Re | 113 | 209 |
| 216 | Re | 114 | 209 |
| 217 | Re | 115 | 209 |
| 218 | Re | 116 | 209 |
| 219 | Re | 117 | 209 |
| 220 | Re | 118 | 209 |
| 221 | Re | 119 | 209 |
| 222 | Re | 120 | 209 |
| 223 | Re | 121 | 209 |
| 224 | Re | 122 | 209 |
| 225 | Re | 123 | 209 |
| 226 | Re | 124 | 209 |
| 227 | Re | 125 | 209 |
| 228 | Re | 126 | 209 |
| 229 | Re | 127 | 209 |
| 230 | Re | 128 | 209 |
| 231 | Re | 129 | 209 |
| 232 | Re | 130 | 209 |
| 233 | Re | 131 | 209 |
| 234 | Re | 132 | 209 |
| 235 | Re | 133 | 209 |
| 236 | Re | 134 | 209 |
| 237 | Re | 135 | 209 |
| 238 | Re | 136 | 209 |
| 239 | Re | 137 | 209 |

30 【0083】結果を以下の表に示す。

【0084】（実施例1-8、比較例1-8）実施例として、本願化合物および比較化合物のそれぞれについて、ホスト材料中への混合割合を変えて、最大発光強度を示す最適濃度を求めた。

【0085】実験は比較例化合物をその最適濃度で用いたときに示す、最大発光強度を基準値1.0とし、同様に求めた実施例化合物の発光強度を求め、その比を示した。

【0086】測定は全て室温で行った。

40 【0087】実施例の発光材料を用いた場合、最適濃度が全て10%を越し、最高で15%であった。一方、比較例の方は、最適濃度が5%前後であった。また対応する比較例に対して、電流効率の相対値は、1.3~1.6倍になり、素子の効率を高める事が可能になった。

【0088】また、実施例の素子は、全て10時間通電しても安定した発光強度を示した。

【0089】これらの実験により、濃度消光抑制や3重項励起子消滅を抑制する効果が合わさって、素子の効率を高める事が可能になった。

50 【0090】

【表 9】

| | 発光材料 | 最適濃度 | 電流効率相対値 |
|-------|-------|------|---------|
| 実施例 1 | 301 | 14% | 1.6 |
| 比較例 1 | 402 | 6% | 1 |
| 実施例 2 | 302 | 15% | 1.6 |
| 比較例 2 | 404 | 5% | 1 |
| 実施例 3 | 303 | 12% | 1.3 |
| 比較例 3 | 本文に説明 | 5% | 1 |
| 実施例 4 | 304 | 13% | 1.4 |
| 比較例 4 | 本文に説明 | 7% | 1 |
| 実施例 5 | 305 | 16% | 1.4 |
| 比較例 5 | 本文に説明 | 5% | 1 |
| 実施例 6 | 306 | 13% | 1.3 |
| 比較例 6 | 本文に説明 | 5% | 1 |
| 実施例 7 | 307 | 13% | 1.5 |
| 比較例 7 | 本文に説明 | 6% | 1 |
| 実施例 8 | 308 | 14% | 1.4 |
| 比較例 8 | 本文に説明 | 4% | 1 |

【0091】（実施例 9）次の手順で図 1 に示す XY 単純マトリクス型有機発光素子を作成した。

【0092】縦 150mm、横 150mm、厚さ 1.1mm の無アルカリガラス基板 21 上に、透明電極 22（陽極側）として約 100nm 厚の ITO 膜をスパッタ法にて形成後、電極として LINE/SPACE=100 μ m/40 μ m の間隔で、100 ラインをパターンニングした。次に実施例 1 と同じ有機材料を用いて、同様の条件で図 6（c）に示すような、4 層からなる有機層 23 を作成した。

【0093】続いて、マスク蒸着にて、LINE/SPACE=100 μ m/40 μ m で 100 ラインの金属電極を ITO 電極 22 に直交するように真空度 2.7×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr) の条件下で真空蒸着法にて成膜した。

【0094】金属電極（陰極 24）は Al-Li 合金（Li: 1.3wt%）を膜厚 10nm、つづいて Al-Li 層を下引き層として、その上に Al を 150nm で形成した。

【0095】この 100 \times 100 の単純マトリクス型有機 EL 素子を窒素雰囲気下で満たしたグローブボックス中にて図 2 のような 19V の走査信号、 ± 4 V の情報信号によって、15V から 23V の間で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数 30Hz でインターレース駆動したところ、滑らかな動画像が確認できた。

【0096】（実施例 10）前述した図 6（c）に示す構成で発光素子を構成した。発光層 12 には、金属錯体

化合物 308 を、100% の濃度で、つまりホスト材料なしで構成した。この構成では共蒸着が不要になり生産性が向上する。

【0097】この発光素子の発光スペクトルを図 7 に示すが、広い波長範囲（450 から 630nm）の発光ピークが得られた。またその発光強度は、10V の電圧を印加すると、600 Cd/cm² が得られ、安定した発光が確認された。

【0098】以上述べてきたように、本願発明の化合物により、濃度消光が効果的に抑制できた。

【0099】6 配位金属錯体において、発光性配位子が 1 つのみ配位している本発明の金属配位化合物は、2 つまたは 3 つ配位している化合物に比べて、より良い効果があることが明らかになった。

【0100】本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が可能な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。

【0101】表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。表示素子には、ストライプ電極を直交させて画素を形成する単純マトリクス構成と、各画素に 1 つ以上のトランジスターを埋設する薄膜トランジスタ（TFT）構成が適用できる。TFT には、アモルファスシリコン TFT または、ポリシリコン TFT を用いることができる。

【0102】また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源

部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、ラインシャッターとして画像形成することも可能である。

【0103】また本発明の発光素子は厚みが少ないために、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【0104】

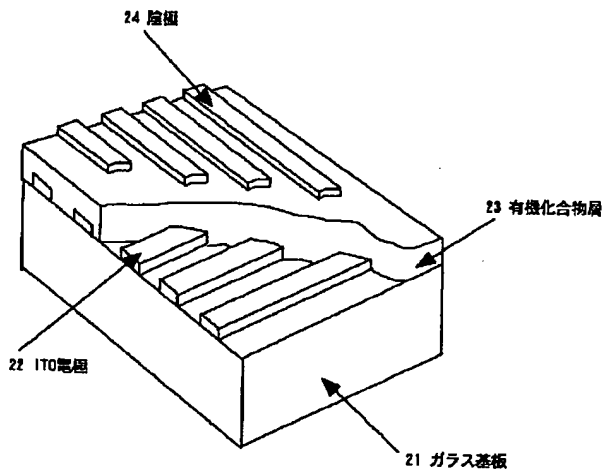
【発明の効果】以上説明のように、本発明で用いる金属 10 錯体化合物は、高発光効率を有し、広い波長範囲（青(450nm)から赤(630nm)）の発光に適し、有機発光素子の発光材料として適しており、これを用いた発光素子は、安定した高効率発光を得ることができる。

【0105】さらに、長い期間高輝度を保ち、また通電劣化が小さくて優れた素子である。また同時に、高濃度で用いる事が可能となり、高電流密度通電時の効率劣化も解消できて、素子の発光効率を高められる。

【0106】また生産時にあつては、他のホスト材料との共蒸着が不要になるため、生産条件が容易になり、生産性も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】本願発明のXYマトリックス型有機発光素子の斜視図を示す。

【図2】駆動波形の説明図。

【図3】本願化合物と他の化合物のよる、発光材料濃度と電流効率を示す図。

【図4】本願化合物イメージを説明する図。

【図5】電流密度と電流効率の相対値を示す図。

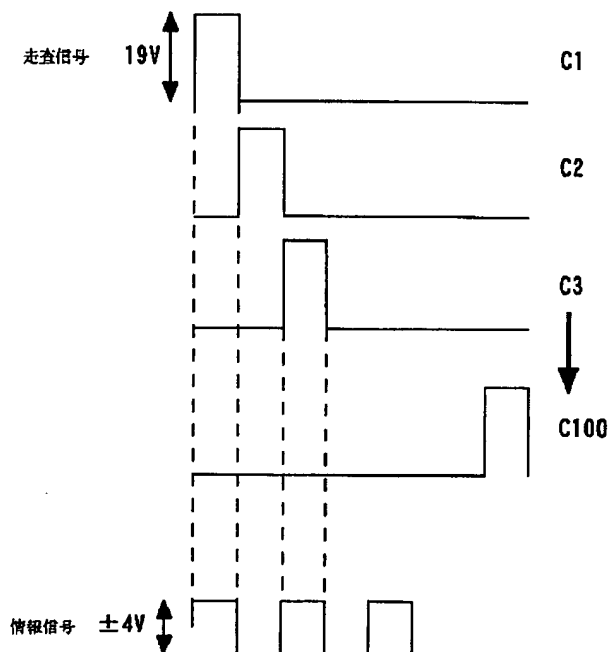
【図6】有機発光素子の構成図。

【図7】本願化合物の発光スペクトルを示す図。

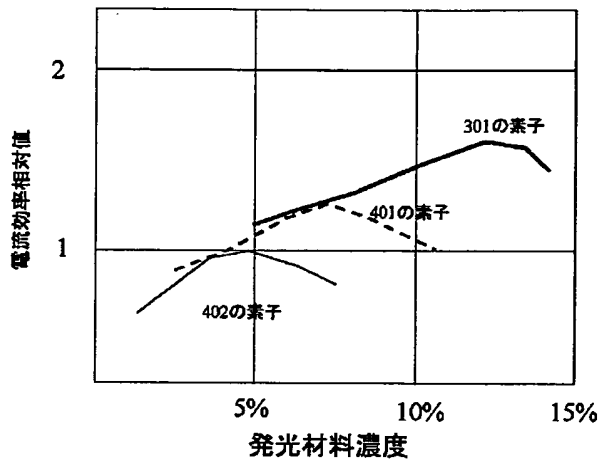
【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層
- 2 1 ガラス基板
- 2 2 ITO電極（透明電極）
- 2 3 有機化合物層
- 2 4 陰極

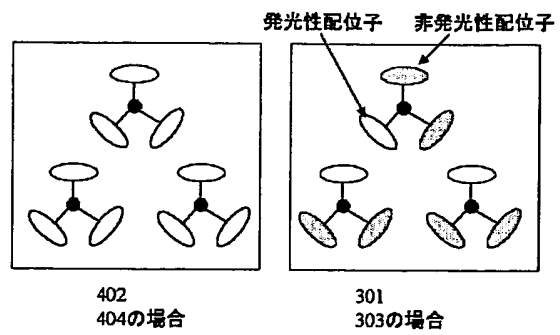
【図2】



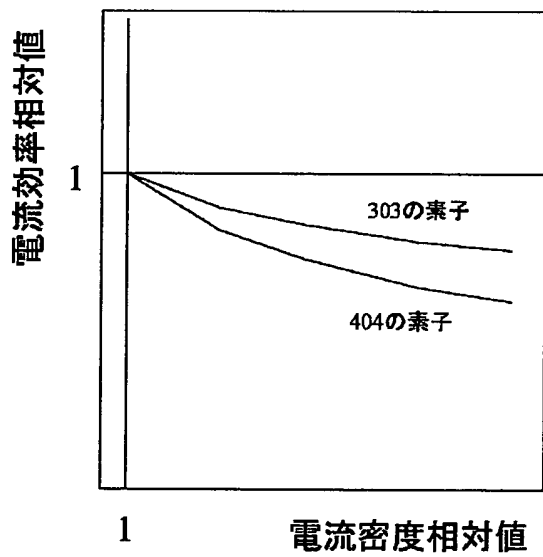
【図3】



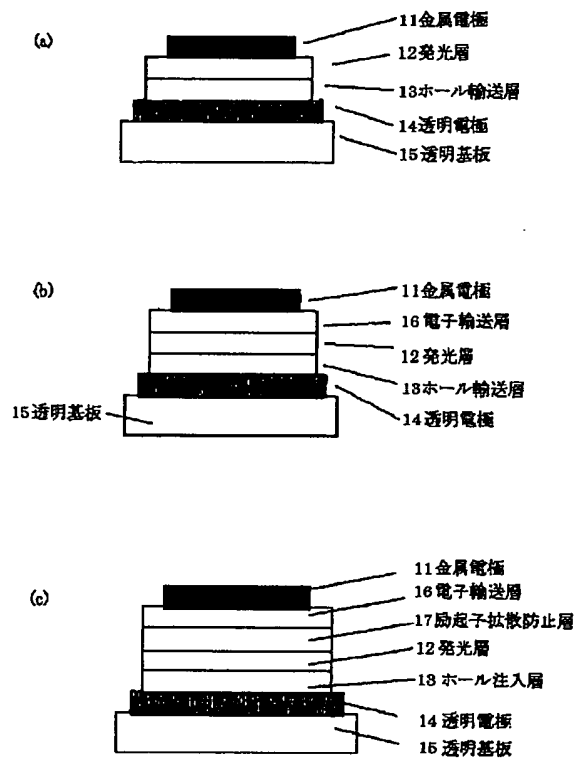
【図4】



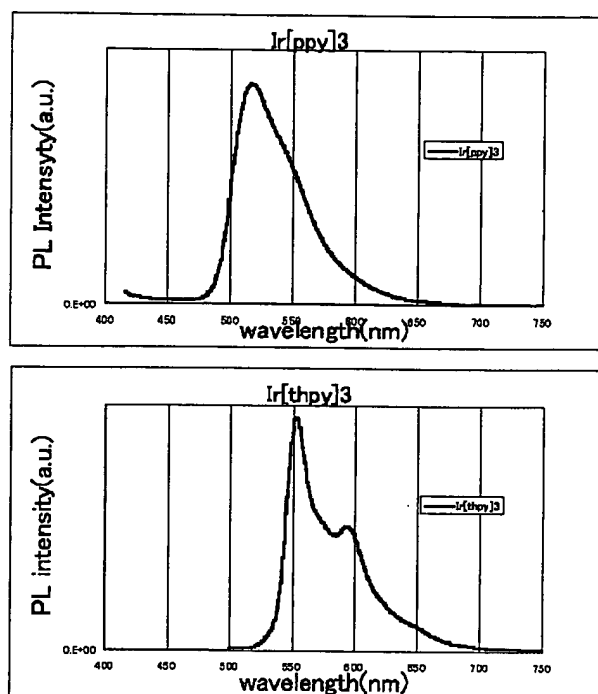
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 滝口 隆雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
(72)発明者 井川 悟史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
(72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
(72)発明者 森山 孝志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 三浦 聖志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
(72)発明者 古郡 学
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
(72)発明者 岩脇 洋伸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 AB18 BA06
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
4H050 AB92 WB11 WB13 WB14 WB21

THIS PAGE BLANK (USPTO)